

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 juillet 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/47860 A1

(51) Classification internationale des brevets²: C07C 67/08,
67/03, 69/68

(74) Mandataires: VERCAEMER, Laurence etc.; Cabinet
Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/03685

(22) Date de dépôt international:

26 décembre 2000 (26.12.2000)

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

99/16608 28 décembre 1999 (28.12.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):
ROQUETTE FRÈRES [FR/FR]; F-62136 Lestrem (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): FUERTES,
Patrick [FR/FR]; 2, avenue Kennedy, F-59130 Lamber-
sart (FR). TAMION, Rodolphe [FR/FR]; 116, rue des Dé-
portés, F-62157 Allouagne (FR). FLECHE, Guy [FR/FR];
15, rue Gambetta, F-59190 Hazebrouck (FR). COMINI,
Serge [FR/FR]; 42, rue du Beaupré, F-59253 La Gorgue
(FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A LACTIC ACID ESTER COMPOSITION AND USE THEREOF AS SOLVENT

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION D'ESTER D'ACIDE LACTIQUE ET SON UTILISATION
EN TANT QUE SOLVANT

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a lactic acid ester composition based on a lactic acid composition comprising a step which consists in transforming said composition into a lactic acid oligomeric composition having a mean degree of polymerisation (DPM) ranging between 2 and 30 approximately; a step which consists in mixing and reacting said oligomeric composition with an alcohol, in the presence of a transesterification catalyst, to esterify all or part of the lactic acid contained in said oligomeric composition. The invention also concerns the use of ethyl lactate as solvent for preparing gelified compositions.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition d'ester d'acide lactique à partir d'une composition d'acide lactique comprenant une étape de transformation de ladite composition en une composition oligomérique d'acide lactique présentant un degré de polymérisation moyen (DPM) compris entre 2 et 30 environ, une étape de mélange et de réaction de ladite composition oligomérique avec un alcool, en présence d'un catalyseur de transestérification, en vue d'estérifier tout ou partie de l'acide lactique contenu dans ladite composition oligomérique. Elle concerne encore l'utilisation de lactate d'éthyle en tant que solvant pour la préparation de compositions gélifiées.

WO 01/47860 A1

Procédé de préparation d'une composition d'ester
d'acide lactique et son utilisation en tant que solvant

La présente invention a pour objet un nouveau
5 procédé de préparation d'une composition d'ester
d'acide lactique à partir d'une composition d'acide
lactique, ledit procédé pouvant avantageusement être
mené en continu. Elle vise également l'utilisation de
la composition d'ester d'acide lactique ainsi obtenue
10 en tant que solvant utile, entre autres, à la
préparation de compositions gélifiées.

L'usage industriel de solvants tels que les
solvants chlorés, les glycols et éthers de glycols, est
de plus en plus remis en cause du fait de la toxicité
15 de ces produits et de leur impact négatif sur
l'environnement. Il est donc recherché de les
substituer par des solvants dits "verts", à savoir
biodégradables et non toxiques, tels que les esters
d'acide lactique et en particulier le lactate d'éthyle.
20 Celui-ci présente un certain nombre de propriétés
physico-chimiques l'autorisant, au moins
potentiellement, à se substituer à tout ou partie des
solvants classiques et, entre autres :

- un excellent pouvoir solvant des résines
25 (nitrocellulose, résines acryliques, polyuréthannes,
polyesters, alkydes, époxy, ...),

- une solubilité relativement élevée dans l'eau
et généralement bonne dans la plupart des solvants
organiques,

30 - une volatilité relativement peu élevée
autorisant, par exemple, son emploi efficace dans les
applications de traitement de surface,

- un point d'ébullition relativement élevé
(154°C) autorisant son emploi efficace dans les
35 applications impliquant des hautes températures.

Les propriétés de solvant du lactate d'éthyle et
autres esters d'acide lactique peuvent avantageusement
être mises à profit dans de nombreux domaines
d'activité tels que les industries des métaux, les

industries de l'automobile et de l'aviation, les industries des peintures et encres, les industries des résines et laques, les industries pharmaceutiques et cosmétologiques et les industries des semi-conducteurs.

5 Il convient de préciser que la notion de solvant n'est ici aucunement limitative et inclut, en particulier, les notions d'agent co-solvant, nettoyant, dégraissant ou décapant.

10 Ces esters d'acide lactique, et en particulier les lactates d'éthyle ou de butyle, trouvent cependant d'autres usages industriels et ce, en tant qu'intermédiaires de synthèse, notamment dans la préparation :

15 - d'acide lactique de très haute pureté comme décrit, par exemple, dans les brevets US 5,210,296 et EP 614 983 ou,

- de lactide, i.e de dimère cyclique d'acide lactique, puis de polylactides comme décrit, par exemple, dans le brevet WO 93/15127.

20 Malgré son intérêt indéniable comme solvant ou intermédiaire de synthèse, un produit comme le lactate d'éthyle reste à ce jour encore peu fabriqué et utilisé industriellement, notamment en regard des solvants chlorés ou des (éthers de) glycols. Ceci, du fait de son prix qui, à titre d'exemple, est actuellement
25 encore deux à quatre fois plus élevé que celui des principaux éthers de glycols accessibles sur le marché.

Il est largement connu que la difficulté de préparation industrielle du lactate d'éthyle à un coût
30 économiquement acceptable est notamment liée à la double contrainte technique 1) de devoir éliminer, en continu, l'eau présente dans le milieu réactionnel aux fins de déplacer l'équilibre de ladite réaction dans le sens souhaité et 2) de devoir mettre en oeuvre des
35 quantités d'alcool, en l'occurrence d'éthanol, largement excédentaires en regard de celles théoriquement nécessaires à la réaction d'estérification de l'acide lactique.

Cette contrainte est d'autant plus accentuée que l'éthanol présente, en regard d'autres alcools comme le butanol, un azéotrope peu riche en eau rendant l'élimination de l'eau forcément coûteuse.

5 En effet, certaines technologies de préparation d'esters d'acide lactique sont considérées comme non applicables à la production spécifique du lactate d'éthyle. C'est le cas, par exemple, des procédés exemplifiés dans les brevets US 5,210,296 et EP 614 983
10 précités, décrivant la préparation de lactate de butyle après mise en œuvre de n-butanol dans un milieu de culture, éventuellement concentré et/ou purifié, ayant généré du lactate d'ammonium.

Selon les auteurs de ces brevets, les alcools à 4
15 ou 5 atomes de carbone sont ceux, parmi les alcools utilisables pour estérifier l'acide lactique, qui présentent le meilleur compromis économique global en termes de rendements de formation puis de purification d'esters mais également d'hydrolyse subséquente
20 éventuelle desdits esters en vue de récupérer de l'acide lactique de haute pureté. Le n-butanol est ainsi décrit dans le brevet US 5,210,296 comme présentant les avantages technico-économiques suivants :

25 - point d'ébullition (117,7°C) très significativement supérieur à celui de l'eau et très significativement inférieur à celui du lactate de butyle (187°C) ,

- faible miscibilité à l'eau et
30 possibilité de former des azéotropes hétérogènes avec l'eau,

- possibilité d'être distillé sans donner lieu à des problèmes a) de polymérisation ou dimérisation du lactate de butyle, b) d'hydrolyse du
35 lactate de butyle et c) d'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel.

Il a été envisagé récemment, dans le brevet US 5,723,639, de perfectionner les procédés susmentionnés de préparation d'esters d'acide lactique à partir de

lactate d'ammonium et notamment de pouvoir rendre lesdits procédés véritablement applicables à la préparation du lactate d'éthyle et/ou à l'usage de températures réactionnelles limitées, i.e inférieures à 100°C. Ledit brevet revendique à cette fin la mise en œuvre obligatoire d'une étape de pervaporation du milieu d'estérification en vue d'en éliminer à la fois l'eau et l'ammoniaque et ce, sans élimination concomittante de l'alcool (éthanol, butanol) ou de l'ester formé (lactate d'éthyle ou de butyle).

Cette technologie impose cependant la mise en œuvre de dispositifs de pervaporation relativement spécifiques et coûteux et en particulier de membranes de pervaporation devant présenter, mais surtout conserver au cours du temps, des caractéristiques très particulières de sélectivité et de résistance aux conditions de milieu (températures comprises entre 75 et 150°C, présence de composés acides ou alcalins, ...).

En outre, si la possibilité de travailler à des températures relativement basses (80-95°C par exemple) permet de limiter le taux d'éthanol mis en œuvre à une valeur de 2 moles/mole d'acide lactique comme décrit dans les exemples 6 et 7 dudit brevet, cette possibilité n'engendre pas moins en pratique un certain nombre d'effets néfastes à l'économie générale du procédé et notamment a) des taux d'introduction relativement élevés en catalyseurs d'estérification (généralement de 1 à 10 %) et/ou b) des durées réactionnelles très importantes (généralement de plusieurs dizaines d'heures) et/ou c) des taux de conversion de l'acide lactique (ou du lactate d'ammonium) en lactate d'éthyle, (très) peu élevés.

Il a également été proposé de préparer du lactate d'éthyle, non pas à partir d'acide lactique ou l'un de ses sels, mais à partir de composés très spécifiques tels que le lactide comme décrit dans le résumé du brevet japonais n° 8-40983 ou des polylactides de poids moléculaire élevé (200 000) comme décrit dans l'exemple 10 du brevet US 5,264,617.

De tels procédés ne sont pas économiquement viables puisqu'ils utilisent des matières premières (lactide, polylactides) encore plus coûteuses que le produit recherché (lactate d'éthyle). En effet, comme
5 il a déjà été souligné, le lactate d'éthyle est lui-même utilisé en vue de la préparation de lactide et de polylactides, et il est économiquement inapproprié de vouloir retransformer ces produits en lactate d'éthyle, composé de plus faible valeur ajoutée.

10 En outre, selon l'exemple 10 du brevet US 5,264,617, le taux de conversion du polylactide en lactate d'éthyle reste limité puisque n'atteignant qu'une valeur de 78 %.

15 Il résulte de ce qui précède qu'il existe un besoin de disposer d'un moyen simple, efficace et moins coûteux que ceux précités, d'obtention d'esters d'acide lactique et en particulier de lactate d'éthyle, moyen qui permette notamment :

- 20 - d'utiliser l'acide lactique, purifié ou non, comme matière première,
- de limiter les problèmes techniques et économiques liés à la présence et à l'élimination de l'eau dans le milieu d'estérification,
- 25 - de limiter les problèmes techniques et économiques liés à la mise en œuvre et à la récupération des alcools, en particulier de l'éthanol, dans le milieu d'estérification,
- 30 - d'estérifier l'acide lactique à des températures relativement élevées, dans des durées réactionnelles relativement courtes et/ou sans devoir surdoser les catalyseurs d'estérification, et
- 35 - de préparer lesdits esters, en particulier le lactate d'éthyle, avec des taux de conversion élevés, i.e supérieurs à 85 % et ce, sans mise en œuvre d'équipements spécifiques, complexes ou coûteux.

Et la Société Demanderesse a trouvé, après de nombreuses recherches, qu'un tel moyen pouvait consister en la transformation, avant son estérification par un alcool, de l'acide lactique en

une composition intermédiaire particulière, de nature oligomérique.

De façon plus précise, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition d'ester d'acide lactique à partir d'une composition d'acide lactique, ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend :

a) une étape de transformation, avec élimination d'eau, de ladite composition d'acide lactique en une composition oligomérique d'acide lactique présentant un degré de polymérisation moyen (DPM) compris entre 2 et 30 environ,

b) une étape subséquente de mélange et de réaction de ladite composition oligomérique, purifiée ou non, avec un alcool, en présence d'un catalyseur de transestérification, pour estérifier tout ou partie de l'acide lactique contenu, sous forme monomérique, dimérique, oligomérique ou polymérique, dans ladite composition oligomérique, et

c) une étape éventuelle de purification de la composition d'ester d'acide lactique ainsi obtenue.

La transformation préalable de la composition d'acide lactique en une composition oligomérique telle que décrite présente comme avantage indéniable de limiter de manière très substantielle le besoin d'élimination d'eau lors de l'étape subséquente d'estérification et donc de minimiser voire d'annihiler les problèmes technico-économiques liés aux opérations de distillation azéotropique ou de pervaporation classiquement mises en œuvre lors de ladite étape.

Par " composition d'acide lactique " au sens de la présente invention, on entend en particulier toute solution aqueuse d'acide lactique, quels que soient son procédé d'obtention et ses caractéristiques, ladite solution pouvant, par exemple, présenter une matière sèche (MS) et une pureté en acide lactique très variables. Il peut s'agir en particulier de solutions du commerce à 50, 80, 88 ou 90 % de matière sèche (MS) étant entendu, comme rappelé par exemple dans le brevet

US 5,210,296 (cf colonne 1, lignes 50-57), que de telles solutions sont en fait des mélanges d'eau, de monomères, de dimères et d'oligomères d'acide lactique.

De telles solutions peuvent en outre présenter des taux variables d'impuretés. En suite de quoi, la composition d'acide lactique utilisable comme matière première dans le cadre de l'invention peut être constituée de l'une quelconque des solutions aqueuses dites de qualité " industrielle ", " technique ", " alimentaire " ou " FCC ", " pharmaceutique " ou " USP ", accessibles dans le commerce, y compris leurs variantes tamponnées et/ou stabilisées à la chaleur. Il peut s'agir également de solutions aqueuses pouvant contenir de l'acide lactique se présentant en tout ou partie sous forme de sel(s) apte(s) à se dissocier significativement avant et/ou pendant l'étape d'estérification tels que le lactate d'ammonium.

En outre, et bien que cela ne constitue pas la variante préférentielle du procédé selon l'invention, la composition d'acide lactique mise en oeuvre peut déjà, du fait d'un procédé particulier de préparation ou de recyclage, associé ou non au procédé selon l'invention, contenir des traces ou quelques pourcents d'ester(s) d'acide lactique.

Conformément à l'invention ladite composition est transformée, dans une première étape, en une composition oligomérique d'acide lactique et ce, avec élimination d'eau.

De manière avantageuse cette transformation est opérée par simple évaporation, en une ou plusieurs étapes et ce, jusqu'à obtenir une composition oligomérique particulière, à savoir présentant un degré de polymérisation moyen (DPM) compris entre 2 et 30 environ. Une telle composition présente l'avantage, outre de constituer un moyen d'apport d'eau limité en vue de l'étape ultérieure d'estérification, de minimiser le coût de résolution des problèmes de mise en oeuvre, mélange, transport et autres opérations unitaires, rencontrés avec des produits beaucoup plus

visqueux tels que les polylactides et autres polymères de hauts poids moléculaires utilisés comme matière première dans le brevet US 5,264,617 précité.

La durée nécessaire à l'obtention, notamment par évaporation, de la composition oligomérique dépend en premier lieu de la teneur en eau initiale de la composition d'acide lactique et des conditions opératoires appliquées lors de cette étape de transformation.

Celle-ci peut, à titre d'exemple, être menée à une température de 100 à 170°C environ et à la pression atmosphérique ou sous un vide plus ou moins poussé, généralement compris entre 20 et 500 millibars (mbar) soit entre 2 000 et 50 000 pascals(pa).

Bien que cela ne soit aucunement obligatoire, cette étape d'oligomérisation peut, en outre, être avantageusement menée en présence d'au moins un catalyseur de transestérification en vue notamment d'accélérer l'élimination de l'eau. Un intérêt remarquable du procédé selon l'invention est d'ailleurs de permettre d'utiliser la même fonction d'un moyen, en l'occurrence la fonction de catalyseur de transestérification d'un composé chimique, à deux moments dudit procédé, à savoir lors de l'étape a) de transformation de l'acide lactique en composition oligomérique puis lors de l'étape b) de mélange de ladite composition avec un alcool en vue d'estérifier l'acide lactique. Ce moyen peut d'ailleurs être de nature identique et être présent en quantités identiques lors de ces deux étapes successives.

En suite de quoi le procédé selon l'invention peut être caractérisé par le fait que ladite étape a) est également menée en présence d'un catalyseur de transestérification, celui-ci étant, de préférence, identique au catalyseur en présence duquel est menée ladite étape b).

Selon une autre variante, le catalyseur de transestérification en présence duquel est menée ladite étape b) a été mis en oeuvre, en tout ou partie, lors

de ladite étape a). La notion de " catalyseur de transestérification " n'est ici aucunement limitative et doit être entendue comme incluant toute espèce de nature chimique ou enzymatique apte à catalyser
5 avantageusement l'une au moins des deux étapes a) et b) précitées. Cette notion recouvre en particulier l'ensemble des catalyseurs dits d'estérification ou de transestérification décrits dans l'un ou l'autre des brevets précités et notamment colonne 6 lignes 44-59 du
10 brevet US 5,723,639, ainsi que leurs équivalents fonctionnels. De préférence, le catalyseur de transestérification est un catalyseur acide choisi en particulier dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide
15 phosphorique, l'acide p-toluène sulfonique, l'acide méthane sulfonique, l'acide propane 1,3-disulfonique, les sels acides desdits acides et les résines acides.

Comme indiqué, le procédé selon l'invention n'impose aucunement de mettre en oeuvre des taux de
20 catalyseurs qui soient supérieurs à ceux classiquement utilisés. Ces taux se situent généralement entre 0,01 et 10 %, exprimés en poids sec de catalyseur par rapport au poids sec d'acide lactique, sous forme monomérique, dimérique, oligomérique ou autre, sous
25 forme libre ou non, contenu dans le milieu réactionnel.

Selon une variante du procédé selon l'invention, le taux de catalyseur est inférieur à 1 %, de préférence compris entre 0,01 et 0,9 %. Il peut par exemple être de l'ordre de 0,1 à 0,5 % en vue de la
30 préparation de lactate d'éthyle, ces valeurs étant significativement inférieures à celles décrites dans la littérature précitée pour une telle préparation. Comme précisé, le catalyseur de transestérification peut, ou non, avoir été mis en oeuvre et ce, totalement ou non,
35 dès l'étape a) de transformation de la composition d'acide lactique en composition oligomérique. De manière caractéristique, cette dernière présente un degré de polymérisation moyen (DPM) de 2 à 30 environ, ledit DPM étant calculé selon la formule suivante :

18

$$\text{DPM} = \frac{100 \times 90,08}{T} - 72$$

5 où T correspond à la masse d'acide lactique monomère ($\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$; 90,08 g/mole) contenue dans 100 g sec de composition oligomérique. Cette masse est déterminée après saponification (20 minutes à 100°C) par de la soude en excès, d'un échantillon de
10 poids déterminé (0,1 à 0,3 g) de la composition oligomérique. Après neutralisation du mélange réactionnel, celui-ci est analysé par technique de Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) avec détection réfractométrique. Cette analyse peut se faire
15 sur une colonne échangeuse de cations de type " SHODEX SH 1011 " en utilisant de l'acide sulfurique N/100 comme éluant. Cette technique permet de déterminer la masse d'acide lactique monomère contenue dans l'échantillon testé et par simple calcul, la masse T
20 contenue dans 100 g de composition oligomérique.

De manière préférentielle, la composition oligomérique d'acide lactique présente un DPM compris entre 2 et 15 environ, et en particulier compris entre 3 et 10 environ.

25 Ces valeurs de DPM n'excluent bien évidemment aucunement que la composition oligomérique dont l'obtention est revendiquée puisse contenir, de l'état de traces jusqu'à des taux de l'ordre de 10 à 25 % par exemple, des composés tels que de l'acide lactique
30 monomère, du lactide et/ou des polymères d'acide lactique présentant un degré de polymérisation supérieur à la borne supérieure des gammes de DPM revendiquées. Dès après son obtention, la composition oligomérique peut éventuellement être soumise à un
35 traitement de purification, en une ou plusieurs étapes, visant notamment à en abaisser la teneur en l'un au moins de tels composés et/ou en eau résiduelle.

Conformément à la présente invention, la composition oligomérique d'acide lactique, purifiée ou

non, est ensuite soumise, en présence d'un catalyseur, à une étape b) de mélange et de réaction avec un alcool en vue d'estérifier tout ou partie de l'acide lactique contenu, sous forme monomérique, dimérique, oligomérique ou polymérique, dans ladite composition. L'alcool mis en oeuvre peut notamment consister en un alcool aliphatique comportant de 1 à 6 atomes de carbone, tels que ceux décrits dans les brevets précités. L'alcool est choisi de préférence dans le groupe comprenant les alcools aliphatiques comportant de 2 à 5 atomes de carbone et encore plus préférentiellement dans le groupe comprenant l'éthanol, le n-butanol et l'isobutanol. Il peut s'agir avantageusement d'éthanol comme il sera exemplifié ci-après.

L'alcool est généralement mis en oeuvre à raison de 1 à 10 moles par mole d'acide lactique monomère contenue dans la composition oligomérique, le nombre de moles d'acide lactique monomère contenues dans ladite composition pouvant être déduit du calcul de masse tel que décrit ci-avant.

De préférence, l'alcool est mis en oeuvre à raison de 1,5 à 5 moles par mole d'acide lactique monomère.

La nature et les quantités de catalyseurs pouvant être présents lors de cette étape b) d'estérification de l'acide lactique par un alcool ont été décrites ci-avant, étant rappelé que tout catalyseur de transestérification a pu être mis en oeuvre, en tout ou partie, dès l'étape a) d'obtention de la composition oligomérique à partir d'acide lactique.

De préférence, la température du milieu réactionnel lors de cette étape b) se situe également entre 100 et 170°C, y compris lorsque l'alcool mis en oeuvre consiste en éthanol.

La Société Demanderesse a trouvé par ailleurs que dans le cas de l'éthanol en particulier, cette température pouvait se situer avantageusement dans une gamme allant de 100°C à 145°C, i.e dans une gamme

permettant de mener une réaction d'estérification efficace dans des délais relativement courts, généralement inférieurs à 10 heures et sans risque de racémisation de l'acide lactique et/ou de l'ester.

5 Par ailleurs, ladite réaction est menée sous simple pression " autogène ", i.e sous la seule pression de vapeur du mélange réactionnel à la température réactionnelle.

10 Dans ces conditions, le rendement en ester d'acide lactique est généralement supérieur à 85 %.

La composition d'ester d'acide lactique obtenue à l'issue de l'étape b) d'estérification peut être utilisée en l'état, i.e sans étape subséquente de purification.

15 Selon une première variante, ladite composition est soumise à au moins un traitement de purification en vue d'en éliminer notamment tout catalyseur, tout alcool libre et/ou toute trace d'eau éventuelle qu'elle pourrait contenir. Un tel traitement peut en
20 particulier consister en un traitement de distillation, simple ou multiple.

L'alcool contenu dans la fraction alcoolique issue dudit traitement de distillation peut ensuite être déshydraté, notamment par un traitement de
25 pervaporation ou de déshydratation sur tamis moléculaire puis avantageusement être recyclé au niveau de l'étape b) d'estérification du procédé selon l'invention.

A titre d'exemple, la composition d'ester d'acide
30 lactique, par exemple de lactate d'éthyle, récupérée à l'issue de l'étape b) peut être purifiée par un traitement double de distillation aux fins d'en éliminer en particulier 1) l'éthanol puis 2) le catalyseur et les traces d'acide lactique et/ou de
35 lactoyl lactate d'éthyle (dimère estérifié) éventuellement présentes. La fraction éthanolique ainsi obtenue par distillation peut alors être soumise à un traitement de pervaporation en vue de la déshydrater

totalement puis, éventuellement, à une étape de recyclage vers l'étape b) d'estérification.

De même, un traitement double de distillation peut permettre d'obtenir, entre autres, un résidu
5 contenant de l'acide lactique, sous forme libre et/ou estérifiée, et des oligomères d'acide lactique, sous forme libre et/ou estérifiée. Un tel résidu peut également être soumis à une étape de recyclage vers l'étape b) d'estérification.

10 Les procédés et équipements aptes à être utilisés en vue de la purification, en une ou plusieurs étapes, d'une composition d'ester d'acide lactique obtenue conformément à l'invention ou de la récupération éventuelle de l'alcool sont ceux dont dispose
15 classiquement l'homme de l'art et incluent ceux décrits dans la littérature, en particulier dans les brevets WO 93/15127, US 5,210,296 et US 5,723,639 précités.

En suite de quoi, on dispose désormais d'un nouveau procédé de préparation d'esters d'acide
20 lactique, à la fois simple, efficace et peu coûteux, ledit procédé pouvant avantageusement être mené en continu du fait, entre autres, de la bonne fluidité du produit intermédiaire que constitue la composition oligomérique d'acide lactique telle que décrite,
25 laquelle est généralement déjà liquide à des températures de l'ordre de 80 à 100°C et peut donc être facilement acheminée vers l'étape b) d'estérification.

Le procédé selon l'invention est tout particulièrement adapté à la préparation de lactate
30 d'éthyle, ce produit pouvant avantageusement être utilisé dans les domaines d'activité précités y compris, comme l'a constaté la Demanderesse, dans une utilisation nouvelle de solvant pour la préparation de compositions gélifiées de toutes natures et
35 destinations, en particulier celles contenant un diacétal d'alditol comme le dibenzylidène sorbitol (DBS) et ses dérivés, notamment alcoylés.

La présente invention va être décrite de façon encore plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent et qui ne sont aucunement limitatifs.

EXEMPLE 1

5 Dans un évaporateur rotatif, on introduit 1 kg d'une composition d'acide lactique consistant en une solution aqueuse d'acide lactique à 88 % et 4 g d'acide sulfurique concentré à 96 %. On transforme ladite composition en chauffant le milieu réactionnel à 130°C
10 et sous vide (100 - 1000 mbars) et ce, pendant une durée de 5 heures.

On obtient ainsi 650 g environ d'une composition oligomérique d'acide lactique, parfaitement fluide. La masse d'acide lactique monomère contenue dans ladite
15 composition puis le degré de polymérisation moyen (DPM) de ladite composition sont calculés comme indiqué précédemment.

Dans le cas présent, on obtient une composition oligomérique d'acide lactique dont le DPM est de 5,9
20 environ.

Celle-ci est alors mélangée, en continu et sans étape intermédiaire de purification, à de l'éthanol et ce, à raison de 3 moles d'éthanol par mole d'acide lactique monomère contenue dans la composition et sans
25 rajouter de catalyseur de transestérification. Après 8 heures d'estérification à 140°C et sous pression autogène, on récupère la composition de lactate d'éthyle résultante. Le rendement en lactate d'éthyle se situe à une valeur significativement supérieure à
30 85 %, en l'occurrence 96 %.

La composition de lactate d'éthyle ainsi récupérée est ensuite soumise à un traitement de purification par distillation. En suite de quoi, on obtient une composition de lactate d'éthyle présentant
35 une pureté supérieure à 99 %.

EXEMPLE 2

On évalue l'intérêt de la composition de lactate d'éthyle purifiée obtenue selon l'EXEMPLE 1, comme solvant en vue de la préparation d'une composition

gélifiée contenant, entre autres, 2 % en poids de dibenzylidène sorbitol (DBS), 0,5 % d'hydroxypropyl cellulose (HPC), 40,5 % de 3-méthyl 3-méthoxybutanol (MMB), 15 % d'éthanol, 2 % de polyvinylpyrrolidone (PVP), 5 % d'eau, 20 % de parfum et 5 % de diméthicone copolyol (DCP). Le lactate d'éthyle est mis en œuvre à raison de 10 % du poids de ladite composition. Celle-ci est préparée par mélange à chaud ($\approx 90^{\circ}\text{C}$) de deux compositions intermédiaires contenant respectivement :

10 - HPC, MMB, PVP et lactate d'éthyle pour l'une, et

 - DBS, éthanol et eau pour l'autre.

Après solubilisation totale du DBS dans le mélange résultant, on y incorpore le parfum, lequel a été préalablement mélangé à la DCP.

15 Après homogénéisation, on met la composition ainsi obtenue dans un moule en vue d'obtenir un article gélifié de forme précise. On constate que la composition obtenue présente une bonne homogénéité, une bonne transparence et une bonne dureté de gel, supérieure à celle obtenue en substituant le lactate d'éthyle, poids par poids, par du propylène glycol ou du MP diol. En outre, du fait de sa moindre hygroscopicité en regard des autres solvants testés, le lactate d'éthyle permet à la composition gélifiée de perdre du poids de manière plus significative et régulière au cours du temps, ce qui constitue un résultat avantageux lorsque ladite composition est destinée à être utilisée comme gel ambianceur.

30 EXEMPLE 3

Dans un réacteur double-enveloppe, on introduit 1 kg d'une solution aqueuse d'acide lactique à 88 %. On transforme ladite solution en chauffant le milieu réactionnel à 150°C et sous vide et ce, pendant une durée de 5 heures. On obtient ainsi 690 g environ d'une composition oligomérique d'acide lactique, parfaitement fluide. Dans le cas présent, on obtient une composition oligomérique d'acide lactique dont le DPM est de 3,4. Celle-ci est alors mélangée à de l'éthanol (1240 g) et

ce, à raison de 3 moles d'éthanol par mole d'acide lactique monomère et à 4 g d'acide sulfurique concentré à 96 %. Après 8 heures d'estérification à 140°C et sous pression autogène, on récupère la composition de lactate d'éthyle résultante. Le rendement en lactate d'éthyle s'établit à 90 %. La composition de lactate d'éthyle ainsi récupérée peut ensuite être soumise à un traitement de purification par distillation.

Cet exemple montre que l'étape a) conforme au procédé selon l'invention peut être effectuée en l'absence de tout catalyseur de transestérification.

EXEMPLE 4

130 g d'un résidu de distillation de lactate d'éthyle composé notamment de 12 % environ de lactate d'éthyle, de 12 % environ d'acide lactique et d'oligomères d'acide lactique (sous forme libre ou estérifiée), est porté à reflux pendant 4 heures en présence de 1,5 g d'acide sulfurique et 115 g d'éthanol. On obtient ainsi une composition contenant majoritairement (environ 60 % en poids) du lactate d'éthyle, le reste de ladite composition étant principalement composée de dimères d'acide lactique (sous forme libre ou estérifiée).

Cet exemple montre que l'on peut avantageusement envisager, dans le cadre de l'invention, de recycler un résidu de distillation contenant des oligomères d'acide lactique vers l'étape b) d'estérification.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition d'ester d'acide lactique à partir d'une composition d'acide lactique, caractérisé par le fait qu'il comprend :

a) une étape de transformation, avec élimination d'eau, de ladite composition d'acide lactique en une composition oligomérique d'acide lactique présentant un degré de polymérisation moyen (DPM) compris entre 2 et 30 environ,

b) une étape subséquente de mélange et de réaction de ladite composition oligomérique, purifiée ou non, avec un alcool, en présence d'un catalyseur de transestérification, en vue d'estérifier tout ou partie de l'acide lactique contenu, sous forme monomérique, dimérique, oligomérique ou polymérique, dans ladite composition oligomérique, et

c) une étape éventuelle de purification de la composition d'ester d'acide lactique ainsi obtenue.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'étape a) de transformation de la composition d'acide lactique en une composition oligomérique est également menée en présence d'un catalyseur de transestérification, ledit catalyseur étant, de préférence, identique au catalyseur en présence duquel est menée l'étape b) d'estérification.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé par le fait que le catalyseur en présence duquel est menée l'étape b) d'estérification a été mis en œuvre, en tout ou partie, lors de l'étape a) de transformation, ledit catalyseur étant, de préférence, choisi dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide p-toluène sulfonique, l'acide méthane sulfonique, l'acide propane 1,3-disulfonique, les sels acides desdits acides et les résines acides.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que le taux de catalyseur de transestérification présent lors de l'étape b) d'estérification et, éventuellement, lors de l'étape a) de transformation, est inférieur à 1 %.

de préférence compris ¹⁸ entre 0,01 et 0,9 %, ces pourcentages étant exprimés en poids sec de catalyseur par rapport au poids sec d'acide lactique, sous forme monomérique, dimérique, oligomérique ou autre, sous
5 forme libre ou non, contenu dans le milieu réactionnel.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que la composition oligomérique d'acide lactique présente un
10 degré de polymérisation moyen (DPM) compris entre 2 et 15 environ, en particulier compris entre 3 et 10 environ.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que l'alcool mis en œuvre lors de l'étape b)
15 d'estérification est choisi dans le groupe comprenant les alcools aliphatiques comportant de 2 à 5 atomes de carbone, de préférence dans le groupe comprenant l'éthanol, le n-butanol et l'isobutanol et que la température du milieu réactionnel, lors de ladite étape
20 b), se situe entre 100 et 170°C.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé par le fait que l'alcool consiste en éthanol et que la température du milieu réactionnel se situe entre 100 et 145°C.

25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que la composition d'ester d'acide lactique obtenue à l'issue de l'étape b) d'estérification est soumise à au moins un traitement de purification, de préférence un
30 traitement de distillation simple ou multiple.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il est mené en continu.

35 10. Utilisation de lactate d'éthyle en tant que solvant pour la préparation de compositions gélifiées, en particulier celles contenant un diacétal d'alditol choisi de préférence dans le groupe comprenant le dibenzylidène sorbitol (DBS) et ses dérivés alcoylés.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/08 C07C67/03 C07C69/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 200003 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-024264 XP002146865 & CN 1 229 790 A (YIN C), 29 September 1999 (1999-09-29) abstract	1
A	US 5 264 617 A (LOREN D. BRAKE) 23 November 1993 (1993-11-23) cited in the application column 4 -column 7; examples column 7 -column 10; claims ----- -/-	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 March 2001

Date of mailing of the international search report

05/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Jonal Application No

PCT/FR 00/03685

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 628 533 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 14 December 1994 (1994-12-14) page 7 -page 9; examples 26-37 page 10 -page 11; claims -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/FR 00/03685

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
CN 1229790	A	29-09-1999	NONE		
US 5264617	A	23-11-1993	NONE		
EP 628533	A	14-12-1994	CA	2098220 A	11-12-1994
			JP	7011044 A	13-01-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der le internationale No
PCT/FR 00/03685

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C67/08 C07C67/03 C07C69/68

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Week 200003 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-024264 XP002146865 & CN 1 229 790 A (YIN C), 29 septembre 1999 (1999-09-29) abrégé</p>	1
A	<p>US 5 264 617 A (LOREN D. BRAKE) 23 novembre 1993 (1993-11-23) cité dans la demande colonne 4 -colonne 7; exemples colonne 7 -colonne 10; revendications</p>	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/04/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kinzinger, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der le internationale No
PCT/FR 00/03685

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 628 533 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 14 décembre 1994 (1994-12-14) page 7 -page 9; exemples 26-37 page 10 -page 11; revendications -----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des le internationale No

PCT/FR 00/03685

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 1229790	A	29-09-1999	AUCUN	
US 5264617	A	23-11-1993	AUCUN	
EP 628533	A	14-12-1994	CA 2098220 A JP 7011044 A	11-12-1994 13-01-1995